

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 41 04 839 A 1**

21 Aktenzeichen: P 41 04 839.3
22 Anmeldetag: 16. 2. 91
43 Offenlegungstag: 20. 8. 92

51 Int. Cl.⁵:
H 01 M 8/00
H 01 M 12/04
H 01 M 8/10
H 01 M 8/22
B 41 M 1/12

DE 41 04 839 A 1

71 Anmelder:
ABB Patent GmbH, 6800 Mannheim, DE

72 Erfinder:
Rohr, Franz-Josef, Dr., 6941 Abtsteinach, DE;
Stadelmann, Heinz, Dr., 6906 Leimen, DE

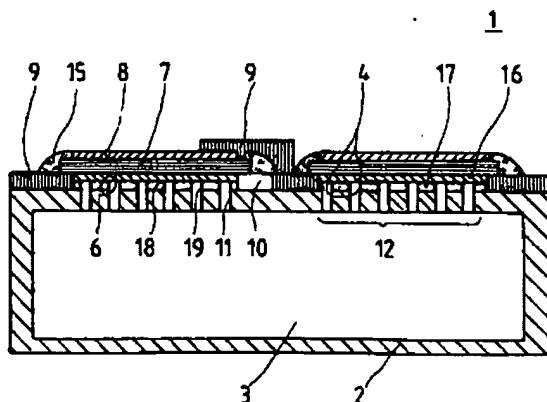
56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

GB 15 10 076
US 48 88 254
US 48 04 592

DE-Z: LENDLE, Eberhard: Der Siebdruck und seine
Einsatzgebiete in der industriellen Produktion. In:
Der Polygraph 7-81, S.497-505;

54 Brennstoffzelle

57 Die Erfindung bezieht sich auf eine Brennstoffzelle mit Festelektrolyt. Zur Verbesserung der üblicherweise kathodenseitigen Lufolektrode wird vorgeschlagen, diese Lufolektrode zweischichtig auszuführen, wobei eine auf den Festelektrolyten (7) aufgebraute erste Lufolektroden-schicht (16) dünn ausgeführt und aus porösem Kathodenma-terial hergestellt ist, während die zweite Lufolektroden-schicht (17) relativ dick ausgeführt und aus elektrisch gut leitendem Material hergestellt ist. Die zweite Lufolektroden-schicht (17) ist strukturiert zu Leiterbahnen (18) und Zwi-schenräumen (19), wodurch ein Luftzutritt zur ersten Lufolektroden-schicht (16) gewährleistet ist. Die Erfindung kann in Hochtemperatur-Brennstoffzellenbatterien Anwendung finden.



BEST AVAILABLE COPY

DE 41 04 839 A 1

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf eine Brennstoffzelle, die eine Anode, einen Festelektrolyten und als Kathode eine Lufolektrode aufw ist. Als Lufolektrode wird diejenige Elektrode bezeichnet, die in einer Brennstoffzellenbatterie mit einem sauerstoffhaltigen Gas, z. B. Luft, in Kontakt kommt. Außerdem bezieht sich die Erfindung auf ein geeignetes Herstellungsverfahren.

Zur typischen Anwendung der Brennstoffzelle im Rahmen einer Brennstoffzellenbatterie werden Brennstoffzellenanordnungen gebildet, die aus einem keramischen Träger mit mehreren darauf angeordneten Brennstoffzellen bestehen.

Eine solche Brennstoffzellenanordnung ist aus der DE-OS 39 07 485 bekannt. Dieser Druckschrift sind Einzelheiten zum Aufbau und zur Arbeitsweise einer Brennstoffzellenbatterie zu entnehmen, die Brennstoffzellenanordnungen mit Gruppen von in Serie oder parallel geschalteten Brennstoffzellen enthält. In einer solchen Brennstoffzellenbatterie wird den Kathoden der Brennstoffzellen ein sauerstoffhaltiges Gas, z. B. Luft, zugeleitet und an den Außenflächen der Anoden der Brennstoffzellen wird ein gasförmiger oder vergaster Brennstoff vorbeigeleitet. Der zum Aufbau der Brennstoffzellenanordnung benutzte Träger ist eine Grundplatte, auf der Brennstoffzellen nebeneinander angeordnet und elektrisch miteinander verbunden sind. Der Träger muß aber auch den Zugang der Luft zur Kathode der Brennstoffzelle ermöglichen. In der DE-OS 39 07 485 sind zu diesem Zweck plattenförmige keramische Träger vorgesehen, die im Inneren Hohlräume zur Luftführung aufweisen. Der Zutritt von Luft vom Luftkanal durch die Wand des Trägers zu den Kathoden der Brennstoffzellen ist dadurch ermöglicht, daß der Träger aus porösem Material hergestellt und somit gasdurchlässig ausgeführt ist. Andererseits muß die aus Träger und Brennstoffzelle bestehende Brennstoffzellenanordnung einen direkten Kontakt der Luft mit dem Brennstoff unterbinden, also an mehreren Stellen mit geeigneten Schichten abgedichtet werden.

Bei der aus der DE-OS 39 07 485 bekannten Anordnung werden die Brennstoffzellen bildenden Schichten, also für Kathoden, Festelektrolyten und Anoden sowie die zur elektrischen Verschaltung erforderlichen elektrisch leitenden Schichten und Isolierschichten nacheinander durch Masken und Sinterprozesse aufgebracht. Gemäß der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung P 40 11 506.2 können die einzelnen Brennstoffzellen aber auch als vorgefertigte Komponenten hergestellt und auf den Träger aufgeklebt werden.

Anstelle eines porösen Trägers kann auch — abweichend vom Stand der Technik — ein gasdicht gesinterter Träger verwendet werden, der nur in seinen von Brennstoffzellen bedeckten Wandbereichen gasdurchlässig gestaltet ist, z. B. durch die Anordnung von Kanälen, die eine Zufuhr von sauerstoffhaltigem Gas, z. B. Luft, zur Kathode ermöglichen.

Das sauerstoffhaltige Gas muß nicht nur durch die Wand des Trägers, sondern auch durch den Kleber zur Kathode geführt werden. In der Anmeldung P 40 11 506.2 ist als Kleber eine poröse Schicht aus einem elektrisch leitenden Perowskitmischoxid angegeben. Der elektrisch leitende Kleber soll die Querleitfähigkeit der Kathode unterstützen.

Es hat sich gezeigt, daß die bekannte Ausführung der Brennstoffzellen auch unter Berücksichtigung einer Unterstützung durch einen elektrisch leitfähigen Kleber

nicht im vollen Umfang den Anforderungen genügt. Da sich an der Grenzfläche zwischen Lufolektrode, Gas und Elektrolyt die elektrochemischen Reaktionen zur Stromgewinnung abspielen, ist eine hohe Porosität des Kathodenmaterials notwendig, d. h. die Anzahl der katalytischen Zentren soll hoch sein. Die Kathodenelektrode soll außerdem möglichst dünn sein, um einen Gas-transport an diese Zentren zu gewährleisten. Einer dünnen und porösen Ausführung der Kathodenelektrode steht aber die außerdem bestehende Forderung nach guter elektrischer Leitfähigkeit entgegen. Durch Verwendung eines elektrisch leitenden Klebers kann die Leitfähigkeit nicht in wünschenswertem Umfang verbessert werden, weil der Kleber porös ausgeführt ist und somit keine hohe spezifische Leitfähigkeit aufweist. Der Kleber darf auch nicht, etwa mit dem Ziel die Querleitfähigkeit zu verbessern, besonders dick aufgetragen werden, weil dadurch die Luftzufuhr zur Elektrode beeinträchtigt wäre.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine Brennstoffzelle anzugeben, die mindestens eine Anode, einen Festelektrolyten und eine kathodenseitige Lufolektrode aufweist und deren Lufolektrode sowohl gute katalytische als auch gute elektrische Eigenschaften hat. Außerdem soll ein Verfahren zur Herstellung der Brennstoffzelle bzw. einer Anordnung mehrerer Brennstoffzellen auf einem Träger angegeben werden.

Der erste Teil der Aufgabe wird durch eine Brennstoffzelle gelöst, die eine Anode, einen Festelektrolyten und eine Kathode aufweist, wobei die Kathode die als Lufolektrode bezeichnete, mit sauerstoffhaltigem Gas, z. B. Luft, in Berührung kommende Elektrode ist, und wobei die Lufolektrode aus wenigstens zwei übereinanderliegenden Materialschichten besteht. Die erste Lufolektroden-schicht besteht aus einer maximal 70 µm dicken Schicht eines porösen Kathodenmaterials. Die zweite Lufolektroden-schicht besteht aus einer mindestens 250 µm dicken Schicht eines möglichst dichten und elektrisch gut leitenden Perowskits, wobei die zweite Lufolektroden-schicht strukturiert ist, so daß Zwischenräume für einen Gasdurchtritt durch die zweite Lufolektroden-schicht vorhanden sind.

Der zweite Teil der Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung einer Anordnung von Brennstoffzellen auf einen keramischen Träger gelöst, bei dem Brennstoffzellen als Komponenten vorgefertigt werden, die nur die erste Lufolektroden-schicht tragen, und außerdem ein keramischer Träger durch Aufbringen der zweiten Lufolektroden-schicht in Form von Leiterbahnen mit Zwischenräumen vorbereitet wird, und anschließend die so vorgefertigten Teile zusammengesetzt und gesintert werden. Dabei werden die beiden Lufolektroden-schichten ohne zusätzlichen Kleber elektrisch und mechanisch miteinander verbunden.

Die mit der Erfindung vorgeschlagene Aufteilung der Lufolektrode in zwei Schichten hat den Vorteil, daß durch die damit erzielte Funktionsaufteilung eine Materialoptimierung für katalytische Umsetzung bzw. elektrische Leitfähigkeit im jeweiligen Funktionsbereich ermöglicht wird. Es wird ein rascher Gasaustausch und somit eine hohe Umsetzrate in der Lufolektrode erzielt. Die ohmschen Verluste der neuen Lufolektrode sind verringert. Die vorgeschlagenen Schichten der Lufolektrode sind durch Siebdruck auf einfache Weise realisierbar.

Eine nähere Beschreibung der Erfindung erfolgt nachstehend anhand der Zeichnung.

Die schematische Darstellung zeigt einen Schnitt

durch eine Brennstoffzellenanordnung 1 mit einem gasdichten keramischen Träger 2 und zwei darauf angeordneten Brennstoffzellen 4. Der Träger 2 weist in Wandbereichen 12, die von Brennstoffzellen 4 bedeckt sind, Kanäle 11 auf, die einen Durchtritt von Luft aus einem Hohlraum 3 des Trägers 2 zu den Brennstoffzellen 4 ermöglichen.

Die Brennstoffzellen 4 bestehen jeweils aus einem Festelektrolyten 7 mit einer Anode 8 auf der Brennstoffseite und einer Kathode oder Lufolektrode 6 auf der Sauerstoffseite. Die Lufolektrode 6 besteht aus einer ersten Lufolektrodensohioht 16 und einer zweiten Lufolektrodensohioht 17.

Die Lufolektroden 6 von nebeneinander angeordneten Brennstoffzellen 4 sind durch eine Sohioht aus Isoliermaterial 10 voneinander getrennt. Eine als Interkonnektor 9 bezeiohnete elektrisoht leitende Verbindungssohioht stellt eine elektrisoht Verbindung zwischen der Anode der ersten Brennstoffzelle und der Kathode der zweiten Brennstoffzelle her, womit eine Serienschaltung realisiert ist. Zur Verbesserung der Gasdichtigkeit ist eine Glassohioht 15 am Rand der Brennstoffzellen 4 vorgesehen.

Die dargestellte Anordnung kann hergestellt werden, indem zuerst die Brennstoffzellen 4 und der Träger 2 als getrennte Komponenten vorbereitet und anschließend zusammengesintert werden. Dabei werden die Brennstoffzellen 5 jeweils durch Aufbringen der Anode 8 und der ersten Lufolektrodensohioht 16 auf dem Festelektrolyten 7 vorbereitet. Die erste Lufolektrodensohioht 16 ist eine möglichst dünne, jedenfalls weniger als 70 µm dicke Sohioht aus einem porösen Kathodenmaterial, z. B. aus strontiumdotierten Lanthan-Manganit. Sie wird durch Siebdruck auf den Festelektrolyten 7 aufgebracht und eingebrannt.

Der Träger 2 wird durch Extrusion einer Masse aus keramisohem Pulver und Extrusionszusätzen hergestellt, wobei im grünen Zustand die Kanäle 11, z. B. mit Hilfe eines Nadelkammes, gestanzt werden. Nach einem Sinterprozeß ist der Träger 2 gasdicht, abgesehen von den Kanälen 11 in den Wandbereichen 12. Auf den Träger 2 wird in den Wandbereichen 12 die zweite Lufolektrodensohioht 17 durch Siebdruck aufgebracht und zwar vorzugsweise in Form von schmalen, parallel angeordneten Leiterbahnen 18 mit ausreichend breiten Zwischenräumen 19, die einen Luftzutritt zur ersten Lufolektrodensohioht 16 ermöglichen.

Die Leiterbahnen 18 überdecken nicht die Kanäle 11. Die zweite Lufolektrodensohioht 17 sollte 250 bis 300 µm dick sein und aus einem dichten, elektrisoht gut leitenden Perowskit bestehen. Der Träger 2 wird außerdem durch strukturiertes Aufbringen von Isoliermaterial 10 und Interkonnektmaterial 9 vorbereitet.

Die Anordnung wird anschließend nach Auflegen der vorbereiteten Brennstoffzellen 4 auf den Träger 2 zusammengesintert. Nach weiteren Schritten, in denen eine Abdeckung der Brennstoffzellenränder mit Glas 15 hergestellt und durch Aufbringen von weiterem Interkonnektmaterial 9 eine Serienschaltung der Zellen hergestellt wird, ist die gesamte Brennstoffzellenanordnung fertiggestellt.

Bezugszeichenliste

- 1 Brennstoffzellenanordnung
- 2 Träger
- 3 Hohlraum
- 4 Brennstoffzelle

- 6 Kathode, Lufolektrode
- 7 Festelektrolyt
- 8 Anode
- 9 elektrisoht leitende Verbindungssohioht, Interkonnektor
- 10 Isoliermaterial
- 11 Kanal
- 12 Wandbereich
- 13 Glas, Glassohioht
- 16 erste Lufolektrodensohioht
- 17 zweite Lufolektrodensohioht
- 18 Leiterbahn
- 19 Zwischenraum

Patentansprüche

1. Brennstoffzelle, die eine Anode, einen Festelektrolyten und eine kathodenseitige Lufolektrode aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß die Lufolektrode (6) aus wenigstens zwei übereinanderliegenden Materialsohiohten besteht, wobei

- die erste Lufolektrodensohioht (16) aus einer maximal 70 µm dicken Sohioht eines porösen Kathodenmaterials besteht und
- die zweite Lufolektrodensohioht (17) aus einer mindestens 250 µm dicken Sohioht eines möglichst dichten und elektrisoht gut leitenden Perowskites besteht und
- wobei die zweite Lufolektrodensohioht (17) strukturiert ist, so daß Zwischenräume (19) für einen Gasdurchtritt durch die zweite Lufolektrodensohioht (17) vorhanden sind.

2. Brennstoffzelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Lufolektrodensohioht (16) aus strontiumdotiertem Lanthan-Manganit besteht.

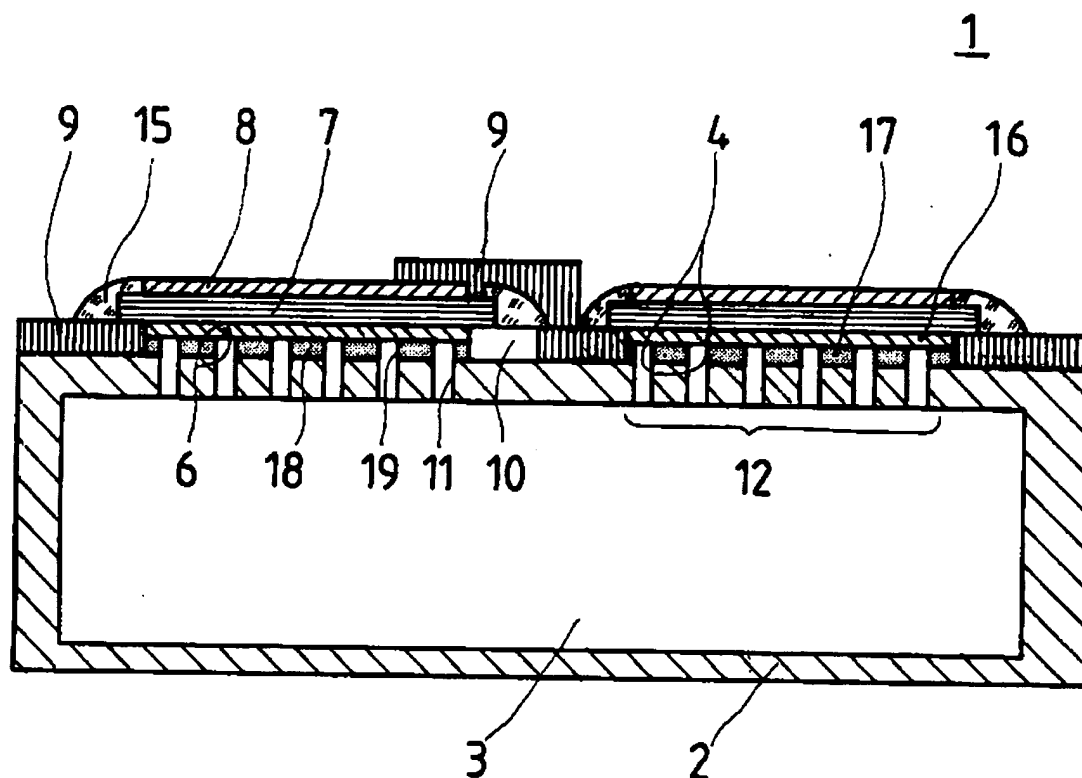
3. Brennstoffzelle nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Brennstoffzelle (4) – gegebenenfalls zusammen mit weiteren Brennstoffzellen (4) – auf einem keramisohem Träger (2) aufgebracht ist.

4. Brennstoffzelle nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der keramisohem Träger (2) gasdicht ausgeführt ist und in Wandbereichen (12), die von Lufolektroden (6) bedeckt sind, Kanäle (11) für eine Luftzufuhr durch die Wand des Trägers aufweisen.

5. Verfahren zur Herstellung einer Anordnung von Brennstoffzellen auf einem Träger nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß

- die Brennstoffzellen als Komponenten vorgefertigt werden, wobei auf den Festelektrolyten die erste Lufolektrodensohioht im Siebdruckverfahren aufgebracht und eingebrannt wird,
- der keramisohem Träger vorbereitet wird durch Aufbringen einer zu Leiterbahnen strukturierten zweiten Lufolektrodensohioht sowie gegebenenfalls zusätzlicher zur elektrisohten Verschaltung der Brennstoffzelle erforderlichen Sohiohten aus Isoliermaterial oder Interkonnektmaterial und
- die vorgefertigten Brennstoffzellen mit dem vorbereiteten Träger zusammen gesintert werden, wodurch die erste und die zweite Lufolektrodensohiohten der Brennstoffzellen kontaktiert werden.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen



BEST AVAILABLE COPY

DE 41 04 839

Air electrode for solid electrolyte fuel cell

The invention relates to a solid-electrolyte fuel cell. To improve the air electrode, which is normally the cathode side, it is proposed to construct said air electrode in two layers, a first air electrode layer (16) applied to the solid electrolyte (7) being of thin construction and made of porous cathode material, while the second air electrode layer (17) is of relatively thick construction and is made of material having good electrical conductivity. The second air electrode layer (17) is structured to form conductor tracks (18) and gaps (19), thereby ensuring access of air to the first air electrode layer (16). The invention can be used in high-temperature fuel cell batteries.

BEST AVAILABLE COPY